

University of Groningen

Large-area molecular junctions

Akkerman, Hylke Broer

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2008

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Akkerman, H. B. (2008). *Large-area molecular junctions*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [s.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

Het voornaamste doel van moleculaire elektronica is het vervaardigen van elektronische componenten gebaseerd op de elektronische functionaliteit van enkele of een collectie moleculen. Echter, het fabriceren van reproduceerbare elektronische testconfiguraties is verre van triviaal, doordat de fabricatie van elektrodes met een onderlinge afstand van enkele nanometers snel leidt tot kortsluiting. De afwezigheid van een betrouwbare manier om moleculen te contacteren is een grote belemmering op de vooruitgang van moleculaire elektronica. Deze dissertatie beschrijft een nieuw concept om dit probleem op te lossen door middel van het aanbrengen van een hoog geleidende polymeerlaag op een zogenaamde zelfassemblerende monolaag (SAM), resulterend in betrouwbare en reproduceerbare moleculaire juncties. Ondanks het feit dat deze hooggeordende monolaag (het actieve element) slechts één to enkele nanometers dik is, reteren de lange ketens van PEDOT:PSS (het geleidende polymeer) bovenop de monolaag doordat ze (1) te hydrofiel zijn om de hydrofobe SAM te doordringen en (2) ze te groot zijn om de monolaag te doordringen. Hierdoor beschermt het polymeer de monolaag voor de inkomende metaal-atomen tijdens het opdammen van de bovelelektrode. Doordat de fabricagetechnieken relatief simpel zijn en veel gebruikt in industrie, is het mogelijk deze moleculaire juncties te implementeren in bestaande industriële technologie.

Voor de ontwikkeling van iedere technologie die nog in de kinderschoenen staat, moeten de fundamenteën van die technologie begrepen worden voordat grote vooruitgang kan worden geboekt. Alkaan(di)thiolen, de bestudeerde moleculen in dit proefschrift, zijn een ideaal referentie systeem voor iedere nieuwe technologie in het vakgebied moleculaire elektronica. Bestaande uit een lineaire koolstofketen met één thiol eindgroep ($-SH$) voor alkaanmonothiolen en een thiol aan beide uiteinden voor alkaandithiolen, kunnen deze moleculen spontaan geordende monolagen vormen op goud. De lengte van deze moleculen kan worden veranderd door de synthese te beginnen met andere uitgangsstoffen waardoor relatief eenvoudig het aantal koolstofatomen in de keten kan worden veranderd. Doordat alkaandithiolen een grote energiekloof van ongeveer 8 tot 10 eV hebben tussen de hoogst opgevolde moleculaire orbitaal (HOMO) en de laagst onbezette moleculaire orbitaal (LUMO), zijn deze moleculen isolerend en hierdoor wordt een zogenaamde tunnelstroom verwacht. De tunnelstroom neemt in dat geval exponentieel af met een toenemende laagdikte en is bovendien temperatuurs-onafhankelijk. Door deze goed gedefinieerde karakteristieken is het gemakkelijk te verifiëren of de elektrische metingen ook inderdaad door de moleculen worden gedomineerd. Echter, ondanks de relatief eenvoudige structuur en hanteerbaarheid van deze moleculen, zijn de elektrische eigenschappen nog niet volledig begrepen.

en bepaald. In diverse meetsystemen met verschillende geometrie wordt een grote spreiding gevonden in de weerstand per molecuul, die tot 8 ordes van grootte kunnen variëren. Het beschrijven en analyseren van de literatuur in hoofdstuk 1, leidde tot een classificatie in 3 hoofdgroepen voor alle experimentele teststructuren. Deze hoofdgroepen variëren in absolute waarde voor de weerstand voor een enkel molecuul maar resulteren in een vergelijkbare afhankelijkheid van de lengte van de moleculen. Het verschil in weerstand wordt voornamelijk veroorzaakt door de contacten en daardoor ook de experimentele teststructuren. Chemisch gebonden contacten hebben hierbij een lagere weerstand dan fysisch gebonden contacten.

De realisatie van de moleculaire juncties met een groot oppervlak, door middel van een ogenschijnlijk eenvoudige fabricagemethode, is gebaseerd op enkele kritieke procesparameters. Bij de volledige stapsgewijze beschrijving van het fabricage proces wordt duidelijk welke parameters dit zijn en waarom bepaalde keuzes gemaakt zijn om de eerst werkende moleculaire junctie met een groot oppervlak te realiseren. De technieken die in dit proces gebruikt worden zijn allen relatief eenvoudig en compatibel met CMOS fabricage. Door de exponentiële afhankelijkheid van de stroom met de lengte van het molecuul en de temperatuursonafhankelijkheid tot 8 K, is bewezen dat tunnelen het dominante mechanisme is voor ladingstransport. Betrouwbaarheid, reproduceerbaarheid, opbrengst en stabiliteit zijn kritieke parameters voor een nieuwe technologie. Gedemonstreerd wordt dat de opbrengst van werkende moleculaire juncties nagenoeg 100 % is. Bovendien zijn de moleculaire juncties stabiel in lucht voor minimaal 2½ jaar en degraderen ze niet door het herhaaldelijk op en neer scannen van het aangelegde voltage. De stabiliteit van de juncties bij hogere temperaturen is onderzocht, aangezien hogere temperaturen mogelijk een vereiste zijn bij verdere fabricage en de potentiële implementatie van de techniek. Onafhankelijk van de lengte van het molecuul is een overgangstemperatuur gevonden van rond de 50 °C. Een faseovergang van de SAM is aangevoerd als mogelijke verklaring voor deze transitie die leidt tot een toename van de stroom door de monolaag.

De oriëntatie van de moleculen in de monolaag is zeer belangrijk voor de gemeten elektrische eigenschappen. Bij lage concentraties kunnen langere alkaandithiolen een gebrugde fase vormen, waarbij beide thiol eindgroepen op het goud oppervlak staan. Hierdoor neemt de stroom met een factor 50 toe. Hogere concentraties tijdens het assemblageproces leidt tot een fase waarin het merendeel van de moleculen rechtop staat. De minimale concentratie waarbij een rechtopstaande fase wordt gevormd is sterk lengte afhankelijk. Zo vormt 1,12-dodecaandithiol (C12) bij een 3 mM concentratie een SAM waar vrijwel alle moleculen rechtop staan en voor C14-dithiol is ~ 3 mM juist de transitieconcentratie, waar de SAM bestaat uit een gedeeltelijk gebrugde- en een gedeeltelijk rechtopstaande fase. De geleiding door een rechtopstaande SAM bij hogere concentraties voor de assemblage van C14-dithiol en C16-dithiol, is in overeenstemming met de exponentiële lengteafhankelijkheid van de tunnelstroom voor kortere alkaandithiolen.

Om het elektrische transport door SAMs van alkaandithiolen te beschrijven is in deze dissertatie gebruik gemaakt van het Simmons model voor tunnelen door een praktische barrière, waar de spiegelpotentiaal wordt inbegrepen in een rechthoekige barrière. Voor lage diëlektrische constanten is de sterkte van de spiegelpotentiaal sterk afhankelijk van de waarde van de diëlektrische constante. Uit impedantie metingen op pyrex wafers is een waarde van 2.1 gevonden voor de diëlektrische constante voor alkaandithiolen. De implementatie van deze waarde in het Simmons model voor het berekenen van de sterkte van de spiegelpotentiaal, leidde tot een beschrijving van de elektrische karakteristieken over het gehele voltage bereik. Naast de effectieve elektronmassa en de barrièrehoogte zijn er geen additionele fitparameters nodig. De barrièrehoogtes zijn in de orde van 4 tot 5 eV en variëren, onverwacht, systematisch met de lengte van de moleculen. Onafhankelijk van de lengte van de moleculen is een effectieve elektronmassa bepaald van 0.28, die perfect overeenkomt met de theoretisch voorspelde waarde.

De eindgroep van een SAM bepaald de eigenschappen van het oppervlak en daardoor tevens de interactie tussen de bovinelektrode en de monolaag. De aard van het contact, chemisch of fysisch gebonden, zal grotendeels de weerstand bepalen van de junctie. Aangezien PEDOT:PSS een op water gebaseerde suspensie is, zal de eindgroep van de SAM voornamelijk de hechting aan en bedekking van de PEDOT:PSS bepalen. Het gebruik van alkaanmonothiolen in plaats van alkaandithiolen resulteert in een verandering van een hydrofiele eindgroep ($-SH$) naar een hydrofobe eindgroep ($-CH_3$). Echter, doordat alkaanmonothiolen niet een gebrugde fase zullen vormen, kunnen langere moleculen bestudeerd worden met een hogere weerstand. De resultaten behaald aan alkaanmonothiolen in discrete moleculaire juncties worden gepresenteerd en de verschillen met alkaandithiolen worden besproken.

Integratie van moleculaire elektronica wordt gestimuleerd wanneer alle fabricageprocessen zijn gebaseerd op standaard CMOS fabricagetechnieken. Door het gebruik van de geleidende polymeerlaag bovenop de monolaag in de moleculaire juncties wordt kortsluiting voorkomen en is de opbrengst van werkende juncties nagenoeg 100 %. Het laatste hoofdstuk beschrijft de resultaten behaald met betrekking op het opschalen en integreren van de moleculaire juncties op 15 cm wafers, waar meer dan 22000 juncties simultaan gefabriceerd worden. Als gevolg hiervan worden belangrijke procesparameters zoals rendement van de fabricage en spreiding in resultaten, automatische verkregen. De automatisering van de fabricage laat een ongekennde reproduceerbaarheid en betrouwbaarheid zien in het veld van de moleculaire elektronica. Deze methode is bovendien gebaseerd op potentiële lage productiekosten en kan mogelijk de eerste stap zijn richting toegepaste moleculaire elektronica.